

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Житомирський державний університет  
імені Івана Франка

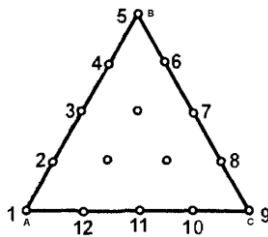
*кафедра хімії*

## ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ НА СІМПЛЕКСІ

*Навчальний посібник*

для студентів природничого факультету

(спеціальностей 6.040101 Хімія\* та 7.04010102 Біологія\*)



Житомир  
2013

Рекомендовано до друку Вченою радою Житомирського державного університету імені Івана Франка (протокол № 11 від 24 червня 2011 р.)

## ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ НА СІМПЛЕКСІ

Навчальний посібник для студентів природничого факультету  
(спеціальності 6.040101 Хімія\* та 7.04010102 Біологія\*).

Укладачі: Гриців В.І., Денисюк Р.О. – Житомир: Житомирський державний університет імені Івана Франка, 2013. – 42 с.

Рецензенти: Стратійчук І.Б. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;

Павлюк Г.В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Житомирського національного Агроєкологічного університету;

Листван В.В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка.

У навчальному посібнику розглянуто деякі методи побудови діаграм „склад-властивість” із використанням координатного сімплекса для вираження складу системи. Основна увага приділена симетричним планам на сімплексі, плануванню експерименту в обмеженій частині сімплекса та побудові моделей залежності властивостей від складу. Ефективність методів ілюструється прикладами з фізико-хімічного аналізу, основою яких є як літературні результати, так і експериментальні дані, одержані в процесі наукової роботи студентами в лабораторії фізико-хімічного аналізу Житомирського державного університету імені Івана Франка. Задачі, які використовуються як приклади, розв’язані до кінця, що дає можливість уявити ідею методу (його можливості, особливості, переваги, недоліки) і використати для розв’язування подібних задач з хімії твердого тіла, матеріалознавства та електрохімії. Для проби сил і перевірки рівня самостійної роботи даються задачі для індивідуального розв’язування.

## ВСТУП

Хімічні системи характеризуються великим числом зв'язаних між собою параметрів, що залежать від їх складу. Для дослідження та опису залежностей між цими параметрами використовують табличні, графічні, аналітичні методи. Проте найбільш раціонально використовувати метод планування хімічного експерименту. Використання цього методу дає можливість обґрунтовано впорядкувати експериментальні дослідження, раціонально використати час, обладнання, матеріали та виконати оптимальне число дослідів для характеристики системи.

**Тема** 1. Використання сімплексних ґраток для вивчення хімічних процесів у фізико-хімічному аналізі, хімії твердого тіла, матеріалознавстві та електрохімії

План вивчення теми:

- 1.1. Діаграми „склад-властивість” як геометричні фігури.
- 1.2. Топологія як наука про геометричні об'єкти.
- 1.3. Сімплекси.
- 1.4. Фізико-хімічний зміст поняття „сімплекс”.
- 1.5. Будова та властивості сімплексів.

**Ключові поняття теми:** топологія, діаграми „склад-властивість”, сімплекси.

### 1.1. Діаграми „склад-властивість” як геометричні фігури

Ще М.С. Курнаков [1, с. 143] відмічав, що розвиток фізико-хімічного аналізу характеризується з однієї сторони, швидким нагромадженням фактичного матеріалу у різних хімічних областях (сплави, солі, органічні речовини), а з другої сторони-проникненням геометричних методів у хімію.

Фізико-хімічний аналіз досліджує співвідношення між складом і властивостями рівноважних систем, результатом чого є побудова відповідних діаграм „склад-властивість”. Ці геометричні фігури представляють собою замкнутий „комплекс” точок, ліній і поверхонь. Терміном „комплекс” у топології називають фігури, що обмежують частину поверхні або простору (Listing, 1847). Для цієї ж мети запропоновано використовувати термін „граф” (Clifford, Sylvester, 1878) [1, с.143].

?? Наочними прикладами покажіть, що діаграми „склад-властивість” є простими геометричними фігурами.

## 1.2. Топологія як наука про геометричні об'єкти

Топологія (від *древньо-грецького* *τοπος* -місце, *λόγος* -слово, вчення) -це розділ вищої геометрії, що вивчає властивості геометричних об'єктів, які не змінюються при безперервних деформаціях (перетвореннях) без розривів і складок [2]. Діаграма „склад-властивість” є замкнутим комплексом точок, ліній та поверхонь, що обмежують частину площини або простору. Топологія виявляє такі властивості цих фігур, які залишаються незмінними при самих загальних безперервних перетвореннях простору [1, с. 23].

## 1.3. Сімплeksi

Розглянемо що являє собою поняття „сімплекс”. У роботах, в яких використовується планування експерименту, цьому поняттю приділяється належна увага. Для того щоб з'ясувати фізико-хімічний зміст цього поняття, звернемося до роботи [1], на яку посилаються автори [3]. Автори [3] відмічають, що “Н.С. Курнаков показал, что состав  $q$ -мерной системы задается  $(q-1)$ -мерным симплексом”.

Оскільки термінологія в цій області знань ще не зовсім установилася, потрібно з'ясувати як перекладається слово „сімплекс” (*рос.*) на українську мову, а також встановити переклад поняття „ $q$ -мерной” на „ $q$ -мірної чи  $q$ -вимірної” системи. Згідно „Російсько-українського математичного словника” (-Харків: Основа, 1990), слово „сімплекс” (*рос.*) перекладається як „сімплекс” (*укр.*). Що стосується слова „мерить” (*рос.*), то українською мовою воно означатиме „міряти, вимірювати” (*укр.*). Що стосується формального перекладу фрази М.С. Курнакова, то на цьому можна зупинитися, проте ще поцікавимосся звідки взялося слово „сімплекс” (*рос.*). В [1, с.144] латинське слово „simplex” (простий) звучить як „сімплекс”, тому переклад слова „сімплекс” (*рос.*) теж є „сімплекс” (*укр.*) а не „сімплекс”, як це рекомендує цитований вище словник. Наведений приклад показав, що треба вживати латинське слово, яке було використане для словотворення в російській мові.

Ще одна порада методичного характеру стосується формування порівняльної таблиці умовних позначень:

Назва величини	[1]	[4]	[5]	IUPAC
Число компонентів в системі	$n$ , (с. 146).	$q$ , (с. 7)	$q$ , (с. 10)	-

У номенклатурі IUPAC нами не виявлено рекомендації стосовно того, якою буквою позначати число компонентів в системі. Ми не знаходимо підстав, які давали б авторам робіт [4] та [5] право для позначення числа компонентів в системі умовним позначенням, відмінним від  $n$ .

Отже, наведену вище фразу можна перекласти: „М.С. Курнаков показав, що склад  $n$ -мірної системи задається  $(n-1)$ -мірним сімплексом”.

Тепер трудно встановити, кому із авторів належать ці слова, але вперше ми зустрічаємо їх в роботі [3] і вважаємо досить таки вдалим узагальненням. Тільки незрозуміло з якої причини автор [3] змінює  $n$ -мірну систему (умовне позначення в [1, с.144] і логічно обумовлене) на  $q$ -мірну систему (умовне позначення якої не має логічного обґрунтування та ускладнює зв'язки між матеріалом, що викладається різними авторами).

Наша область знань перебуває на початковому етапі свого становлення і потребує удосконалення як в термінології, так і в теорії. Наведений приклад ілюструє особливості перекладу хімічного тексту на українську мову.

Якщо в класичній топології особливим поняттям є „комплекс” (відповідає геометричній фігурі, утвореній з точок, ліній і поверхонь), то в фізико-хімічному аналізі відповідним поняттям є „система”, утворена різним числом компонентів або складових [1, с.144].

?? Запозичення із якої науки використав М.С. Курнаков для використання в фізико-хімічному аналізі?

---

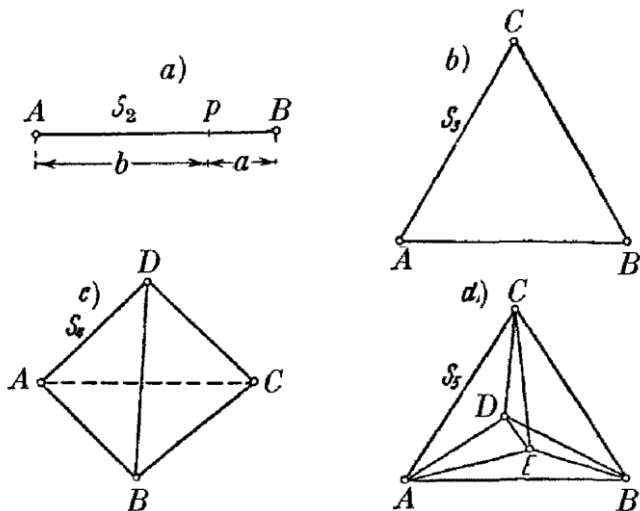
?? Якому поняттю в топології відповідає поняття „система” у фізико-хімічному аналізі? Зауважте, що розвиток фізико-хімічного аналізу проходить на стику наук.

---

---

#### 1.4. Фізико-хімічний зміст поняття „сімплекс”

Складу одно-, дво-, триточкових комплексів топології відповідають однокомпонентні (унарні), двокомпонентні (подвійні, бінарні), трикомпонентні (потрійні, тернарні) і т.д. хімічні системи, які утворені з 1, 2, 3 складових [1, с.144].



Мал. 1. Графічне відображення складу двокомпонентних (бінарних) (а), трикомпонентних (тернарних) (b), чотирикомпонентних (c) та п'ятикомпонентних (d) хімічних систем [1, с.144].

Таким чином, склад двокомпонентної системи відображається прямолінійним відрізком між двома точками  $A$  і  $B$  (мал. 1, а). Якщо прийняти суму компонентів або довжину відрізка  $AB=100$  (або 1), то вміст компоненту  $B$  в точці  $P$  буде пропорційним величині відрізка  $b$ . Відсотковий вміст компоненту  $B$  у розчині складу  $p$  буде дорівнювати  $100b/(a+b)$ , де  $a+b=100$ ; вміст першого компоненту  $A$  буде дорівнювати  $100-b$ .

Аналогічно точки, що розміщені всередині плоского трикутника  $ABC$  та тетраедра  $ABCD$  (мал. 1, b, c) будуть відображати склади потрійних та четвертих систем. Для графічного відображення рівноваги з п'яти компонентів необхідно використати пентатоп-фігуру, що має п'ять кутових точок, розміщених у просторі чотирьох вимірів. Схематично модель пентатопу (діаграма Шлегеля) показана на мал. 1, d. Шестірні і вищі системи  $(n+1)$ -го числа компонентів зображуються п'ятимірним гексатопом і політопами  $n$ -мірного простору [1, с.144].

Отже, склад двокомпонентних сплавів задають з допомогою одномірного сімплекса (лінії), трикомпонентного- з допомогою двомірного сімплекса (трикутника) і т.д. У вершинах сімплексів розміщуються чисті компоненти, ребра задають склади подвійних сплавів, грані-потрійних і т.д. [4, С. 7]

Наведені основні координатні фігури хімічних систем є простими сімплексами з  $n$  точок у відповідних просторах  $(n-1)$  виміру і їх позначають символами  $S_1, S_2, \dots, S_n$  для одно-, дво-,  $(n-1)$ -мірних просторів (Schoute, 1905) [1, с.144].

Нульмірний сімплекс-це точка, одна вершина.

Одномірний сімплекс-відрізок, дві вершини.

Двомірний сімплекс-трикутник, три кутові точки його являються вершинами сімплекса.

Тримірний сімплекс-тетраедр, кутові точки його теж є вершинами сімплекса [6, с. 804].

Сімплекс є правильним, якщо віддалі між всіма його вершинами однакові [4, с. 7].

Кожен багатокутник може бути відповідним чином розбитий проведеними діагоналями на двомірні сімплекси (трикутники). Аналогічно кожний багатогранник розбивається на тримірні сімплекси (тетраедри) відповідними діагональними площинами. У сімплексі не можна провести ніяких діагональних розрізів [6, с. 804].

?? Дайте пояснення фізико-хімічного змісту одномірного, двомірного і тримірного сімплексів (мал. 1).

---

У монографії [4, с. 7], в якій розвиваються ідеї планування експерименту, визначення поняття „сімплекс” подано у формі:

“Симплексом в общем случае называют простейшую выпуклую геометрическую форму, образованную множеством  $q$  точек в  $(q-1)$ -мерном пространстве, обладающую минимальным числом вершин” (кінець цитати).

Ми наводимо цю фразу без перекладу, тому що трудність для розуміння і перекладу викликає частина цитати „простейшая выпуклая геометрическая форма”. Слова „выпуклая геометрическая форма” асоціюються з „опуклою геометричною формою”, а це не відповідає нашій уяві, тому що деяка частина ліній та поверхонь може мати просту вигнуту геометричну форму.

?? Чим поняття „сімплекс” різниться від поняття „граф”?

---

## 1.5. Будова та властивості сімплексів

Число геометричних елементів: кутових точок  $a_0$ , ліній (ребер)  $a_1$ , трикутних граней  $a_2$ , об'ємів і т. д., що утворюють сімплекс  $S(n)$ , визначається біноміальними коефіцієнтами формули Ньютона або кількістю комбінацій з  $n$  елементів по  $m$  [1, с.145]:

$$S_n^m = \frac{1 \times 2 \times \dots \times n}{1 \times 2 \times \dots \times m \times 1 \times 2 \times \dots \times (n-m)},$$

де  $m$  набуває значень  $1, 2, 3, \dots, n$  і вказує число відповідних подвійних, потрійних і т.д. систем, що беруть участь у хімічній рівновазі з  $n$  компонентів.

Будова сімплексів будь-якої мірності  $S(n)$  ( $n=1, 2, 3, \dots, 7$ ) може бути наочно виражена числами горизонтальних рядків арифметичного трикутника Паскаля (Pascal, 1665), фрагмент якого наведено в табл. 1 стосовно до хімічних рівноваг [1, с.145]. Цей трикутник складається з чисел, представлених коефіцієнтами з розкладу в ряд бінома Ньютона [6, с. 805].

Таблиця 1.

Частина трикутника Паскаля для координатного сімплекса [1, с.146].

Число компонентів системи	Координатні сімплекси	Число геометричних елементів (з вимірністю $0, 1, 2, \dots, n-1$ ), що утворюють сімплекс							Загальне число геометр. елементів
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$n$	$S(n)$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$\sum S_n = \sum a_n$
1	Точка, $S(1)$	1							1
2	Відрізок, $S(2)$	2	1						3
3	Трикутник, $S(3)$	3	3	1					7
4	Тетраedr, $S(4)$	4	6	4	1				15
5	Пентатоп, $S(5)$	5	10	10	5	1			31
6	Гексатоп, $S(6)$	6	15	20	15	6	1		63
7	Гептатоп, $S(7)$	7	21	35	35	21	7	1	127

?? Чому дані, зображені в колонках 3-9 табл. 1 називаються трикутником Паскаля? Відшукайте сторони цього трикутника. В яку сторону трикутник може розширюватися?



У перших двох стовпчиках таблиці наведені числа компонентів  $n$  системи і відповідні координатні сімплекси  $S(n)$ ; в стовпчиках 3,4,...,9 вказується число кутових точок  $a_0$ , ребер  $a_1$ , трикутних граней  $a_2$ , об'ємів  $a_3$  і т. д. до геометричних елементів  $a_6$ , що входять в різні геометричні сімплекси [від  $S(1)$  до  $S(7)$ ].

Ці сімплекси називаються координатними сімплексами тому, що відображають склад системи [6, с. 804].

Діаграма складу однокомпонентної системи-нульмірний сімплекс  $S(1)$ -складається лише з однієї точки.

Діаграма складу подвійної системи (одномірний сімплекс  $S(2)$ -відрізок) має наступні елементи:  $a_0 = 2, a_1 = 1$ .

Діаграма складу потрійної системи (двомірний сімплекс  $S(3)$ -трикутник) має наступні елементи:  $a_0 = 3, a_1 = 3, a_2 = 1$ .

Діаграма складу четверної системи (тримірний сімплекс  $S(4)$ -тетраedr) має наступні елементи:  $a_0 = 4, a_1 = 6, a_2 = 4, a_3 = 1$  [6, с. 805].

У результатах, наведених в табл. 1 проявляються певні закономірності:

1. Кожен  $k$ -й член геометричного елемента  $(n+1)$ -го рядка одержується додаванням  $k$ -го і  $(k-1)$ -го елемента попереднього  $n$  рядка, наприклад:

2	1
	3

тобто [1, с.145]:

$$S_{n+1}^k = S_n^k + S_n^{k-1} \quad (1)$$

На основі співвідношення (1) склад всіх сімплексів паскалевського трикутника визначається досить таки просто.

2. Як видно із таблиці, числа геометричних елементів

$$S_n^k = S_n^{n-k}, \quad (2)$$

рівновіддалених від кінців рядка, однакові, якщо відкинути від них останню цифру (одиницю), що вказує на їхню взаємну відповідність (кореляцію):

6	15	20	15	6	1
---	----	----	----	---	---

або

7	21	35	35	21	7	1
---	----	----	----	----	---	---

Цікаво, що парні горизонтальні ряди ( $n=2k=2,4,6$ ) мають симетричну будову відносно максимального серединного члена. Таким максимальним членам відповідає виключно парне число елементів (2,6,20).

Для непарних горизонтальних рядів ( $n=2k+1=3,5,7$ ) максимальне число геометричних елементів відповідає парі сусідніх елементів рядка, з вимірами  $k-1$  і  $k$ ; наприклад, для  $n=3$  є  $a_0 = a_1 = 3$ , для  $n=5$  є  $a_1 = a_2 = 10$ .

Завдяки виявленим властивостям будова сімплекса, наприклад пентатопа  $S(5)$  п'ятірної системи може бути зображене символом [1, с.145]:

$$S(5) = (5,10,10,5,1),$$

в якому відмічено число геометричних елементів 0, 1, 2, 3, 4 вимірності (між 5 точками в об'ємі можна провести 10 ліній).

3. Загальне число  $(\sum S_n)$  унарних (однокомпонентних), подвійних і т.д. систем, що складають сімเพลкс  $S(n)$ , визначається формулою [1, с.145]:

$$\sum S_n = 2^n - 1 = 1 + 2 + 2^2 + 2^3 + \dots + 2^{n-1}, \quad (3)$$

тобто

$$\sum S_7 = 2^7 - 1 = (2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2) - 1 = 128 - 1 = 127$$

Це число дорівнює збільшеному на одиницю, подвоєному загальному числу елементів попереднього рядка  $2 \sum S_{n-1}$ .

Сімплекси представляють собою однокоміркові поліедри з простим зв'язком, які шляхом безперервних перетворень, тобто без розривів і складок, приводяться до поверхні кулі. Співвідношення між числом геометричних елементів  $a_0, a_1, \dots, a_{n-1}$ , що утворюють такий  $S_n$  сімเพลкс, можуть бути виражені формулою, виведеною Пуанкаре (Poincare, 1893) [1, с.146]:

$$a_0 - a_1 + a_2 - \dots + (-1)^{n-2} a_{n-2} = 1 - (-1)^{n-1} = \text{const}, \quad (4)$$

де для парних значень  $n-1$  величина  $\text{const} = 0$ ; при  $n-1$ , що дорівнює непарним значенням,  $\text{const} = 2$ .

Так, якщо  $n-1 = 2$

$$a_0 - a_1 + (-1)^{n-2} a_{n-2} = 2 - 1 + (-1)^1 = 0 = 1 - (-1)^2.$$

Приймаючи  $n-1 = 3, 4$  одержуємо значення, поміщені в табл. 2 [1, с.147.].

?? Перевірте формулу Паскаля при і порівняйте одержані значення із наведеними в табл. 2.

Таблиця 2.

Співвідношення між числом геометричних елементів сімплексів різної вимірності [1, с.147.]

Вимірність	Система	Сімเพลкс	Значення елементів у формулі Пуанкаре (4)
$n-1=1$	Подвійна	Відрізок	$a_0 = 2$
$n-1=2$	Потрійна	Трикутник	$a_0 - a_1 = 0$ ; $a_0 = a_1$
$n-1=3$	Четверна	Тертаедр	$a_0 - a_1 + a_2 = 2$ (формула Ейлера <sup>1</sup> )
$n-1=4$	П'ятірна	Пентатоп	$a_0 - a_1 + a_2 - a_3 = 0$

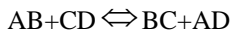
<sup>1</sup>(Euler L., 1751-1753).

Розрахунок показує, що значення для  $a_0, a_1, \dots, a_{n-1}$ , що поміщені в рядках трикутника Паскаля (табл. 1), перебувають у повній відповідності з рівностями, наведеними у табл. 2. Наприклад, для пентатопу  $S(5)$  п'ятірної системи будемо мати [1, с.147.]:

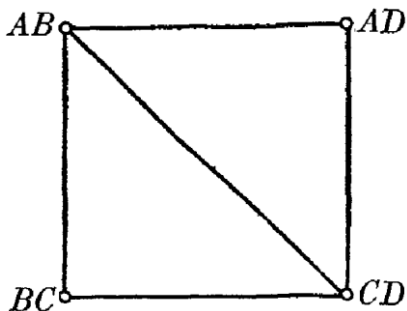
$$5-10+10-5=0$$

Таким чином, пентатоп, що описує будову п'ятірної системи ( $n=5$ ) є чотиримірним ( $n-1=4$ ) сімплексом і містить в собі 5 однокомпонентних систем, 10 двокомпонентних, 10 трикомпонентних, 5 чотириккомпонентних, тобто всього  $2^5-1=31$  систему.

Сімплекси належать до простіших або примітивних груп хімічного простору; вони не мають діагоналей і діагональних площин. Остання появляється тоді, коли в результаті хімічної реакції утворюється нова, недисоційована сполука, яку можна прийняти за вторинний компонент. У таких випадках первинна система поділяється на вторинні. Розмірність хімічного простору залишається такою ж, тільки його будова ускладнюється [1, с.147]. Так, наприклад, у трикутнику немає діагоналі, що є в квадраті, і ділить його на два трикутники. З них один потрібно вважати вторинним, тому що четверта точка квадрата не є незалежною, а визначається трьома точками трикутника. Наприклад, при обмінному сольовому розкладі, що має місце у потрійний взаємних системах



одна із чотирьох солей є продуктом взаємодії інших трьох солей. Поміщаючи чотири згадані солі в кутах квадрату (мал. 2), що складений з двох трикутників, ми даємо реакції взаємного обміну наочне пояснення [1, с.147].



Мал. 2. Схема поділу координатного квадрату потрійних взаємних систем на сімплекси [1, с.147].

Три солі в кутах одного з трикутників, що приймається за основний, визначають склад четвертого продукту обміну. Квадрат є прикладом вже складнішого (це вже не сімплекс) топологічного утворення-„плоского дерева”, складеного із двох трикутників. Подібним шляхом можуть бути побудовані із тетраедричних сімплексів складні поліедри-квадратні піраміди, трикутні піраміди, що відповідають „просторовим деревам” обмінних реакцій в четверних та п’ятірних системах [1, с.147].

Особливі властивості трикутника Паскаля характеризують чітку послідовність і єдність будови геометричних комплексів, які йому відповідають у просторах різних вимірів. Тут наочно проявляється тісний зв’язок між алгебраїчною теорією груп (комбінацій) і топологічною природою рівноважної хімічної діаграми. Абстрактні алгебраїчні поняття в багатомірних просторах знаходять реальне вираження у складних хімічних системах. Вони за своєю сутністю не відрізняються від рівноваг, що відбуваються в системах з меншою кількістю компонентів. Єдиний процес ускладнення пов’язує геометричні і хімічні взаємовідношення в одне загальне нероздільне ціле. Додавання в систему нового незалежного компоненту відіграє ту ж саму роль, що і введення незалежної точки або нового виміру при перетвореннях простору [1, с.147-148].

**Тема 2.** Перші спроби використання методу сімлексних ґраток для побудови діаграм „склад-властивість”.

2.1. Роль геометричного методу дослідження в фізико-хімічному аналізі, хімії твердого тіла та у матеріалознавстві.

2.2. Особливості методу сімлексних ґраток.

2.3. Рівняння квадратного, неповного кубічного та повного кубічного наближень в потрійній системі.

2.4. Можливість використання методу сімлексних ґраток для вивчення діаграм стану.

2.5. Перші спроби використання сімлекс-симетричних планів. Матриця планування в потрійній системі  $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb-Ni}_3\text{Al}$ .

## **2.1. Роль геометричного методу дослідження в фізико-хімічному аналізі, хімії твердого тіла та у матеріалознавстві**

Однією із основних завдань сучасної науки про матеріали (фізико-хімічний аналіз, хімія твердого тіла, матеріалознавство) є одержання знань про **стан речовини** в залежності від складу та зовнішніх умов. Для відображення змін цього стану будують діаграми „склад-властивість”. Таким чином створюється геометричний метод дослідження хімічних перетворень. Експериментатор одержує точну геометричну модель тієї складної функції, що відображає залежність між температурою, об’ємом, концентрацією та іншими фізичними і хімічними факторами, що визначають стан системи [1, с. 3].

На практиці побудова таких діаграм пов’язана з великим числом експериментів [3]. Для науково-обумовленого вибору оптимального числа експериментів Х. Шеффе (Scheffe Н., 1958) запропонував використовувати властивості геометричних фігур, якими відображають склад системи.

Як вже зазначалося раніше, М.С. Курнаков показав, що склад  $n$ -мірної системи задається  $(n-1)$ -мірним сімлексом [1, с.144]. При цьому враховуються властивості геометричних фігур, що відображають залежність „склад-властивість”:

1. Кожній фазі або декільком фазам, що перебувають у рівновазі в даній системі відповідає певний геометричний образ на діаграмі „склад-властивість” або своє рівняння (принцип відповідності).

2. При безперервній зміні складу системи (або інших факторів рівноваги) безперервно змінюються і її властивості; лінії, що відображають ці взаємовідношення, і рівняння, що описують ці лінії також є безперервними і не мають розриву похідної (принцип безперервності). Цей принцип дотримується лише при умові незмінності фазового складу. Якщо в системі змінюється число фаз, то і властивості системи змінюються, як правило, стрибкоподібно.

Ці принципи треба добре зрозуміти щоб ними правильно користуватися. Адже не секрет, що багато хто, посилаючись на них, на практиці ними не володіють.

Будь-яка безперервна функція може бути розкладена в ряд Тейлора. Таким чином, зміна властивостей системи (сплавів чи розчинів) може бути виражена поліномом деякого степеня від значень незалежних змінних  $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ , де  $x_i$ -вміст  $i$ -го компоненту в однорідній системі. Представлення результатів дослідження у вигляді емпіричних рівнянь не потребує складних геометричних побудов і дає можливість встановити властивості сплавів безпосереднім розрахунком [3].

## 2.2. Особливості методу сімплесних ґраток

Для випадку, коли властивість залежить тільки від складу однорідної системи, а не від її кількості, Шеффе запропонував особливий випадок планування експерименту, в основі якого лежить розміщення експериментальних точок у так званих сімплесних ґратках. В подальшому цей метод в роботі [3] було названо методом сімплесних ґраток.

Основною особливістю методу сімплесних ґраток, що використаний [3], є нормування суми незалежних змінних на основі того, що сума мольних часток всіх компонентів в розчині дорівнює 1. У багатокомпонентних системах може проявлятися складний характер залежності властивості (поверхні відклику) від складу і виникає потреба будувати поліноми високих степенів. Умова  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$  значно полегшує задачу. Для повного квадратного наближення для потрійної системи (*модель другого порядку для трьох змінних*) це можна проілюструвати на наступному прикладі [3]:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2, \quad (5)$$

Оскільки

$$\sum_{i=1}^3 x_i = x_1 + x_2 + x_3 = 1, \quad (6)$$

то справедливо

$$a_0x_1 + a_0x_2 + a_0x_3 = a_0. \quad (7)$$

Підставляючи рівняння (7) в формулу (1) і на основі того, що:

$$a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 = a_0x_1 + a_0x_2 + a_0x_3 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 = (a_0 + a_1)x_1 + (a_0 + a_2)x_2 + (a_0 + a_3)x_3$$

одержується [3]:

$$y = (a_0 + a_1)x_1 + (a_0 + a_2)x_2 + (a_0 + a_3)x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 \quad (8)$$

Вираз (6) можна записати у вигляді

$$x_1 = 1 - x_2 - x_3$$

$$x_2 = 1 - x_1 - x_3$$

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2$$

і послідовно перемножити на  $x_1, x_2$  та  $x_3$ :

$$x_1^2 = x_1 - x_1x_2 - x_1x_3$$

$$x_2^2 = x_2 - x_1x_2 - x_2x_3 \quad (9)$$

$$x_3^2 = x_3 - x_1x_3 - x_2x_3.$$

Підставимо ці значення у рівняння (8) і згрупуємо доданки із однаковими степенями змінної  $x_i$ :

$$y = (a_0 + a_1 + a_{11})x_1 + (a_0 + a_2 + a_{22})x_2 + (a_0 + a_3 + a_{33})x_3 + (a_{12} - a_{11} - a_{22})x_1x_2 + (a_{13} - a_{11} - a_{33})x_1x_3 + (a_{23} - a_{22} - a_{33})x_2x_3 \quad (10)$$

Зробимо заміни у виразі (10):

$\beta_1 = a_0 + a_1 + a_{11}$  і т.д.;  $\beta_{12} = a_{12} - a_{11} - a_{22}$  і т.д. і одержимо так звану канонічну форму Шеффе для трикомпонентної системи [4, с. 9]:

$$y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 \quad (11).$$

Таким чином, число коефіцієнтів, які необхідно визначати експериментально зменшилося (порівняйте рівняння (11) та (5). Чим більш високої степені наближення необхідно одержати тим наочніше проявляється перевага використання нормування факторів [3].

### 2.3. Рівняння квадратного, неповного кубічного та повного кубічного наближень в потрійній системі

В загальному випадку для  $n$ -компонентної системи рівняння деяких наближень мають вигляд (Sheffe H.; Gorman J.) [3]:  
квадратне:

$$y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3,$$

або

$$y = \sum_{1 \leq i \leq n} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \beta_{i,j} x_i x_j; \quad (12)$$

неповне кубічне:

$$y = \sum_{1 \leq i \leq n} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \beta_{i,j} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq n} \beta_{i,j,k} x_i x_j x_k; \quad (13)$$

повне кубічне:

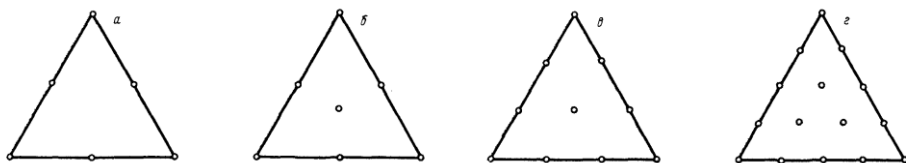
$$y = \sum_{1 \leq i \leq n} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \beta_{i,j} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \gamma_{i,j} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j < k \leq n} \beta_{i,j,k} x_i x_j x_k, \quad (14)$$

четвертого степеня (при  $n > 3$ ):

$$y = \sum_{1 \leq i \leq n} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \beta_{i,j} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \gamma_{i,j} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \delta_{i,j} x_i x_j (x_i - x_j)^2 + \\ + \sum_{1 \leq i < j < k \leq n} \beta_{i,j,k} x_i^2 x_j x_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq n} \beta_{i,j,k} x_i x_j^2 x_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq n} \beta_{i,j,k,k} x_i x_j x_k^2 + \sum_{1 \leq i < j < k < l \leq n} \beta_{i,j,k,l} x_i x_j x_k x_l. \quad (15)$$

### 2.4. Можливість використання методу сімлексних ґраток для вивчення діаграм стану

Деякі варіанти сімлексних ґраток для одержання наближень різних степенів, що запропоновані [4, с. 15], для діаграм стану трикомпонентних систем наведені на мал. 3.



Мал. 3. Сімплексні ґратки для побудови наближень у потрібній системі: квадратного (а), неповного кубічного (б), кубічного (в), четвертого степеня (г) [4, с. 15].

Рівняння 4 степеня використовується для систем у яких число компонентів перевищує три (при  $n > 3$ ). Для трикомпонентних систем  $n=3$  повна апроксимація поверхні відклику досягається при використанні повного кубічного наближення (число дослідів 10, мал. 3в). Цього не розуміли автори багатьох робіт і використовували наближення четвертого степеня.

Число дослідів, необхідних для одержання того чи іншого наближення для три- і чотирикомпонентних систем вказано в табл. 3.

Таблиця 3.  
Оптимальне число експериментів для одержання моделей різних степенів для деяких багатокомпонентних систем [3].

Число компонентів	Степінь наближення			
	2	3 (неповне)	3	4
3	6	7	10	15
4	10	14	20	35
5	15	25	35	70
6	21	41	56	126

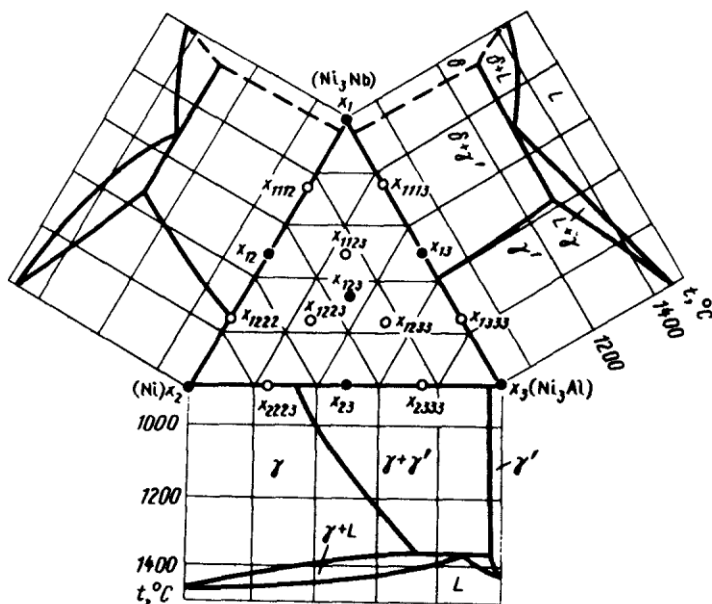
Коефіцієнти рівняння регресії розраховують за результатами дослідів.



## 2.5. Перші спроби використання симплекс-симетричних планів. Матриця планування в потрійній системі Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al

У роботах [3, 4, с. 82-83] проілюстровано можливості методу симплексних ґраток на прикладі побудови поверхні ліквідуса у системі Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al.

Система Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al цікава для дослідження з практичної точки зору, тому що дає можливість відшукати нові жаростійкі сплави на нікелевій основі. Система є вторинною, тому що одержується після сингулярної триангуляції діаграми Al-Nb-Ni по квазібінарному розрізу Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al [4, с. 82]. Подвійні діаграми стану Ni-Ni<sub>3</sub>Nb, Ni-Ni<sub>3</sub>Al та Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al є простими діаграмами евтектичного типу з областями обмежених твердих розчинів (мал. 4). Тому, згідно [6], можна чекати, що взаємодія компонентів в потрійній системі Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al буде визначатися діаграмою без хімічних сполук з потрійною евтектичною точкою. Це передбачення згодом підтвердилося в опублікованих роботах.



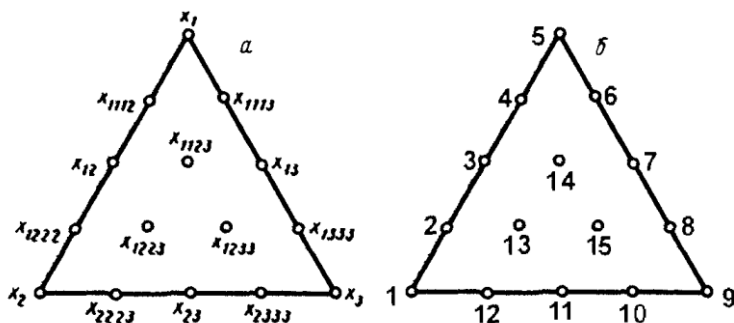
Мал. 4. Розгортка потрійної системи Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al [3, 4, с. 82-83].

Таблиця 4.

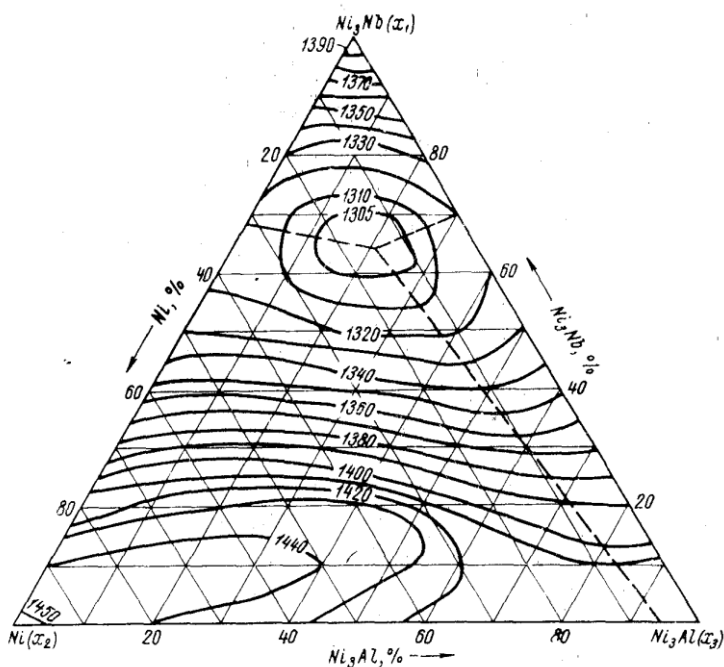
Матриця планування в потрійній системі Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al для одержання наближення четвертого степеня поверхні відклику [3].

№ досліду	Склад сплаву, мольна частка			Температура ліквідуса, °C	Точка	Поле крист. твердих розчи нів
	$x_1$ , (Ni <sub>3</sub> Nb)	$x_2$ , (Ni)	$x_3$ , (Ni <sub>3</sub> Al)			
Колонка 1	2	3	4	5	6	7
1	1	0	0	$y_1=1403$	5	(Ni <sub>3</sub> Nb)
2	0	1	0	$y_2=1453$	1	(Ni)
3	0	0	1	$y_3=1410$	9	(Ni <sub>3</sub> Al)
4	0,5	0,5	0	$y_{12}=1330$	3	(Ni)
5	0,5	0	0,5	$y_{13}=1330$	7	(Ni <sub>3</sub> Al)
6	0	0,5	0,5	$y_{23}=1425$	11	(Ni)
7	0,75	0,25	0	$y_{112}=1320$	4	(Ni <sub>3</sub> Nb)
8	0,25	0,75	0	$y_{122}=1400$	2	(Ni)
9	0,75	0	0,25	$y_{113}=1325$	6	(Ni <sub>3</sub> Nb)
10	0,25	0	0,75	$y_{133}=1380$	8	(Ni <sub>3</sub> Al)
11	0	0,75	0,25	$y_{223}=1440$	12	(Ni)
12	0	0,25	0,75	$y_{233}=1405$	10	(Ni)
13	0,5	0,25	0,25	$y_{1123}=1320$	14	
14	0,25	0,5	0,25	$y_{1223}=1410$	13	(Ni)
15	0,25	0,25	0,5	$y_{1233}=1390$	15	

Зрозуміти фізико-хімічний зміст величин, що наведені в колонці 5 табл. 4, можна на основі мал. 5. Незважаючи на те, що умовні позначення, які використані в [3] (мал. 5а та підстрочні індекси функції  $y_{1233}$  колонка 5 табл. 4), основані на складі однорідної системи, вони громіздкі і не зовсім зручні для автоматизованої обробки результатів експерименту. Тому в роботі [7] запропоновано присвоювати цим точкам формальне значення за їхнім порядковим номером. В колонці 7 відзначено поле (поверхню) первинної кристалізації згідно діаграми стану, наведеної на мал. 4. Для точок 14,15 поле первинної кристалізації не вказано. Тому, щоб уникнути помилки, його треба встановити при більш ретельному розгляді процесів, що протікають всередині концентраційного трикутника.



Мал. 5. Умовні позначення точок сімплексного плану: [3] (а) та [7] (б).



Мал. 6. Поверхня ліквідуса в системі Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al [3].

Стосовно системи Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al [3] (мал. 6.) області первинної кристалізації твердих розчинів на основі Ni відповідають точки 1,2,3,10,11,12,13; області первинної кристалізації твердих розчинів на основі Ni<sub>3</sub>Nb-точки 4,5,6 а Ni<sub>3</sub>Al-7,8,9.

Беручи за основу результати табл. 4, автори [3] вивели рівняння поверхні (точніше спільне рівняння трьох поверхонь ліквідуса) системи  $\text{Ni-Ni}_3\text{Nb-Ni}_3\text{Al}$ , використовуючи модель четвертого степеня наближення. З цього рівняння були розраховані температури ліквідуса політермічних розрізів через  $10^\circ\text{C}$  паралельно сторонам трикутника, з яких і переносили точки при постійній температурі на концентраційний трикутник. Для геометричного представлення одержаної поверхні ліквідуса будували ізотерми ліквідуса через кожні  $10^\circ\text{C}$  (мал. 6). Аналіз результатів, відображених на цьому малюнку, подаємо із двох точок зору.

Згідно позиції, викладеної в роботах [3, 4, с. 82-88], математична модель, результати якої представлені на мал. 6, добре передає геометричний образ поверхні ліквідуса потрійної системи з евтектикою з твердих розчинів. На поверхні ліквідуса виявляються три області первинної кристалізації твердих розчинів, можна намітити три лінії кристалізації подвійних евтектик і точку потрійної евтектики.

Ця точка зору повністю різниться від тієї, що буде викладена нижче, хоча вихідні умови були однаковими. Адже автор [4, 7] відмічає, що поверхня ліквідуса у потрійній системі евтектичного типу складається з трьох поверхонь первинної кристалізації кожної із фаз. Ці поверхні пересікаються попарно кожна з кожною. Згідно з принципом безперервності, скориставшись планами Шеффе, можна аналітично описати кожен із трьох поверхонь рівнянням, відшукати лінію перетину і точку перетину цих ліній-потрійну евтектику. Термодинамічним методом показано, що точка потрійної евтектики обов'язково розміщена в центральному трикутнику [6].

Розглядаючи питання про можливість використання методу сімплексних ґраток для вивчення діаграм стану, Ф.С. Новик у роботі [7] відмічає, що із принципу безперервності можна зробити на початку роботи, як мінімум, два висновки. Ми не повністю згодні з цими висновками, тому наведемо їх мовою оригіналу з власними коментарями.

„Во-первых, наиболее целесообразно пользоваться планами Шеффе для описания зависимостей свойств от состава однофазных систем (либо полная диаграмма с непрерывными рядами твердых растворов, либо однофазные участки сложных систем) или в случаях, когда экспериментально изучаемое свойство определяется лишь одной фазой (например, микротвердость твердого раствора гетерофазных сплавов и т.п.). Во-вторых, точки планов Шеффе не имеют физического смысла при решении задач построения фазовых диаграмм состояния. В последнем случае на диаграммах состав-свойство экспериментатора интересуют лишь точки перегиба, участки скачкообразного изменения свойств, а именно это наиболее сложно уловить при аналитическом описании зависимостей, тем более при произвольном (с физико-химической точки зрения) выборе исследуемых смесей” (кінець цитування [7]).

На даному етапі нашого наукового розуміння ми погоджуємося з усім процитованим матеріалом, крім частини фрази „наиболее целесообразно пользоваться планами Шеффе для описания зависимостей свойств от состава однофазных систем”. Згідно принципу безперервності, категорично некоректно використовувати плани Шеффе у системі, в якій змінюється число фаз, наприклад (фаза 1  $\rightarrow$  фаза1+фаза 2), тобто коли в межах концентраційного сімплекса утворюється або зникає фаза. В той же час для окремо виділеної області (фаза1+фаза 2) плани Шеффе теж можна використовувати.

Таким чином, спроба використати метод сімплексних ґраток для знаходження єдиного рівняння залежності температури ліквідуса від складу для всієї багатofазної системи Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al закінчилася невдачею [3]. Проаналізуємо допущені помилки, тому що навіть знання теорії може не захистити від неправильних кроків.

Відмічаючи велику актуальність піднятої авторами [3, 7], при всій повазі до роботи яку виконали автори та висловлюючи подяку авторам, що довели метод до практичного використання, щиро і відверто, так як це прийнято в царині науки, необхідно зауважити наступне.

1. Порушено принцип безперервності. Оскільки поверхня ліквідуса в потрібній системі евтектичного типу являє собою три поверхні первинної кристалізації що пересікаються, то аналітично кожна поверхня описується окремим рівнянням. Між цими поверхнями є складка, в якій рівняння зазнають розриву, тобто для однієї поверхні справедливе одне рівняння, для другої-інше. У трикомпонентних системах евтектичного типу спільний розв’язок двох поверхонь дає лінію, трьох-точку. В роботі [7] відмічається, що планування експерименту з використанням ґраток Шеффе ставить собі за мету аналітичний опис залежностей (властивостей) безперервними функціями, що не мають розриву похідної. Проте це положення на прикладі системи Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al [3, 4, с. 82-83] не дотримується (мал. 6).

2. Автори [3] у своїй моделі не врахували, що трикутник Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al складається з декількох сімплексів і для графічного відтворення поверхні ліквідуса використовували точки, що належать різним сімплексам. Навіть виправдовування в роботі [7], що випадок, коли евтектичні точки системи випадково попадають у вузли ґраток Шеффе, категорично не дає права використовувати єдине рівняння для трьох поверхонь, тому що ці поверхні попарно перетинаються і на границі перетину проходить розрив похідної. Свою точку зору автори відстоюють на прикладі систем Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al [3, 4, с. 82-83] та Cd-Sn-Pb [7], забуваючи при цьому, що значення величин в точках, які належать різним поверхням в принципі не можна ставити в одне аналітичне рівняння.

3. Автори [3] відмічають, що одержана поверхня добре передає геометричний образ поверхні ліквідуса системи з потрібною евтектикою. Добре виявляються три області первинної кристалізації твердих розчинів, три лінії кристалізації і точка потрібної евтектики. Це твердження не відповідає дійсності,

тому що модель дає єдину плавну поверхню, що нагадує кратер вулкану. Мало того, в області первинної кристалізації компонентів Ni-Ni<sub>3</sub>Nb опуклий характер поверхні переходить у ввігнутий, про що навіть немає натяку на лінії ліквідуса в подвійних системах.

4. В моделі, відображений на мал. 6 навіть якісно не проявляються лінії двофазних рівноваг, ці лінії не одержані спільним розв'язуванням двох поверхонь ліквідуса а проведені ці пунктирні лінії згідно наукової логіки. Лінії –ізотерми ліквідуса- плавно переходять від однієї поверхні до іншої і на цих лініях не проявляється сингулярних точок (зламів), які неминуче повинні бути в даних місцях діаграми. Навіть близько евтектичної точки ізотерми не проявляють сингулярних зламів. Перевірка моделі на адекватність не дала можливості авторам виявити того, що на стику опуклої і ввігнутої поверхонь повинні проявлятися складки або, як окремий випадок, пряма стиковочна лінія.

?? Чим закінчилися перші спроби використання сімплекс-симетричних планів? Опишіть особливості матриці планування в потрійній системі Ni-Ni<sub>3</sub>Nb-Ni<sub>3</sub>Al.

---

---

?? В основі використання методу сімплексних ґраток для побудови діаграм „склад-властивість”, є положення Курнакова та два принципи фізико-хімічного аналізу. Наведіть приклади систем, при розгляді яких автори, цитуючи принципи, що характеризують властивості геометричних фігур, в той же час цитований матеріал некоректно використовують на практиці.

---

---

**Тема 3.** Використання методу сімплексних ґраток для побудови поверхні ліквідуса.

3.1. Використання методу сімплексних ґраток для побудови поверхні ліквідуса в системі Cd-Pb-Bi.

3.2. Матриця планування для одержання моделей неповного куба в трикутниках I, II та III системи Cd-Pb-Bi. Алгоритм використання планів Шеффе для багатокомпонентних систем.

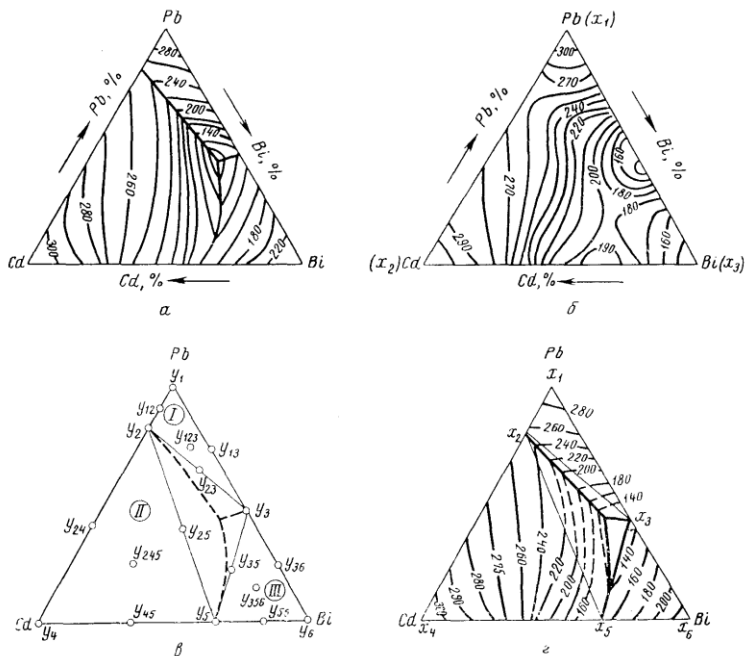
### 3.1. Використання методу сімплексних ґраток для побудови поверхні ліквідуса в системі Cd-Pb-Bi

Як було нами відмічено вище, спроби використати плани Шеффе для побудови залежностей властивостей від складу одним рівнянням для всієї системи в якій змінюється число фаз у *всіх, без винятку, випадках* закінчуються невдачею. Це показано в роботі [7], в якій розглядається приклад побудови поверхні ліквідуса в системі евтектичного типу Cd-Pb-Bi. Вигляд поверхні ліквідус системи Cd-Pb-Bi, побудованої за результатами 123 дослідів (Barlow, 1911) наведена на мал. 7а [7]. З використанням 15 точок в [7] побудована модель 4-го степеня для всієї системи. Аналітична форма моделі записується у вигляді рівняння [7]:

$$\begin{aligned} y = t = & 327x_1 + 321x_2 + 271x_3 - 192x_1x_2 - 620x_1x_3 - 420x_2x_3 - \\ & - 155x_1x_2(x_1 - x_2) + 75x_1x_3(x_1 - x_3) + 277x_2x_3(x_2 - x_3) - 320x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + \\ & + 773x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 240x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 1077x_1^2x_2x_3 + 1226x_1x_2^2x_3 + 1893x_1x_2x_3^2 \end{aligned} \quad (12)$$

де  $y = t$  -температура ліквідуса  $^{\circ}\text{C}$ ,  $x_1, x_2, x_3$  - мольна частка компонентів в розплаві (Cd, Pb, Bi) відповідно.

Побудована за рівнянням (12) поверхня ліквідус показана на мал. 7б [7]. Порівняння форми поверхні ліквідуса одержаної експериментально, з поверхнею, що дає розрахунок за моделлю (мал. 7а. та 7б) показує що навіть модель 4-го степеня незадовільно описує залежність температури кристалізації сплавів від їх розміщення на концентраційному трикутнику, накритого планами Шеффе. На графічній формі моделі (мал. 7б) появляються „міражі”, яких немає на практиці.



Мал. 7. Поверхня ліквідуса в системі Cd-Pb-Bi [7]: а- за даними роботи [Barlow, 1911]; б-апроксимована моделлю 4-го степеня для всієї системи; в-схема розбивання поверхні ліквідус на відносно гладкі участки і розміщення експериментальних точок (точок відклику) для одержання моделей в трикутниках I, II, III; г-поверхня, одержана після попередньої побудови неповних кубічних моделей для трикутників I, II, III та з наступною графічною екстраполяцією.

### 3.2. Матриця планування для одержання моделей неповного куба в трикутниках I, II та III системи Cd-Pb-Bi. Алгоритм використання планів Шеффе для багатокомпонентних систем

Щоб забезпечити адекватний модельний опис експериментального матеріалу (позбутися „міражів”) необхідно врахувати [7], що повна поверхня ліквідуса в потрійній системі евтектичного типу являє собою три окремі поверхні ліквідуса первинної кристалізації кожної із фаз, що попарно пересікаються. Використавши плани Шеффе можна аналітично описати кожну із цих поверхонь, потім відшукати їхні лінії перетину і точку перетину цих ліній. Подібний приклад з використанням методу Бокса-Уілсона був раніше запропонований Г.В. Сіряковим [1963Ser70].

Поверхні первинної кристалізації кожної із фаз можна виділити із допомогою допоміжного трикутника, вершинами якого є точки топлення компонентів та точки евтектик подвійних діаграм (мал. 7в). Виявлені таким чином



нові трикутники I, II та III розглядаються тепер як вихідні і для кожного з них будується модель поверхні ліквідус [7].

Поверхні первинної кристалізації фаз досить-таки прості, тому їх можна апроксимувати рівнянням неповного куба [7]. Необхідні для цього точки планів Шеффе показані на мал. 7в, матриця планування і результати дослідів наведені в табл. 5.

Таблиця 5.

Матриця планування для одержання моделей неповного куба в трикутниках I, II та III системи Cd-Pb-Bi [7].

№ п/п	Склад сплаву									Температура ліквідуса, $t, ^\circ C$
	в кодованому масштабі						в натуральному масштабі			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	Pb	Cd	Bi	
1	1	0	0	0	0	0	100	0	0	$y_1=327$
2	0	1	0	0	0	0	82	18	0	$y_2=248$
3	0	0	1	0	0	0	45	0	55	$y_3=127$
4	0,5	0,5	0	0	0	0	91	9	0	$y_{12}=276$
5	0,5	0	0,5	0	0	0	72,5	0	27,5	$y_{13}=228$
6	0	0,5	0,5	0	0	0	63,5	9	27,5	$y_{23}=180$
7	0,33	0,33	0,33	0	0	0	75,7	6	18,3	$y_{123}=230$
8	0	0	0	1	0	0	0	100	0	$y_4=321$
9	0	0	0	0	1	0	0	40	60	$y_5=149$
10	0	0,5	0	0,5	0	0	41	59	0	$y_{24}=278$
11	0	0,5	0	0	0,5	0	41	29	30	$y_{25}=220$
12	0	0	0	0,5	0,5	0	0	70	30	$y_{45}=254$
13	0	0,33	0	0,33	0,33	0	27	53	20	$y_{245}=257$
14	0	0	0	0	0	1	0	0	100	$y_6=271$
15	0	0	0,5	0	0,5	0	22,5	20	57,5	$y_{35}=127$
16	0	0	0,5	0	0	0,5	22,5	0	77,5	$y_{36}=204$
17	0	0	0	0	0,5	0,5	0	20	80	$y_{56}=185$
18	0	0	0,33	0	0,33	0,33	15	13,3	71,7	$y_{356}=170$

Моделі неповного куба розраховані по 7 точках для кожного трикутника і мають аналітичний вигляд [7]:

трикутник I:

$$y = t = 327 x_1 + 248 x_2 + 127 x_3 - 46 x_1 x_2 + 4 x_1 x_3 - 30 x_2 x_3 + 108 x_1 x_2 x_3 \quad (13)$$

трикутник II:

$$y = t = 248 x_2 + 321 x_4 + 149 x_5 - 26 x_2 x_4 + 86 x_2 x_5 + 76 x_4 x_5 + 69 x_2 x_4 x_5 \quad (14)$$

трикутник III:

$$y = t = 127 x_3 + 149 x_5 + 271 x_6 - 44 x_3 x_5 + 20 x_3 x_6 - 100 x_5 x_6 + 39 x_3 x_5 x_6 \quad (15)$$

В цих рівняннях:  $y = t$  - температура ліквідуса  $^{\circ}\text{C}$ ;  $x_1$  - Pb;  $x_2$  - сплав Pb з 0,18 Cd;  $x_3$  - сплав Bi з 0,45 Pb;  $x_4$  - Cd;  $x_5$  - сплав Bi з 0,40 Cd;  $x_6$  - Bi (склад виражено у мольних частках компонентів).

Наступним кроком, як це зроблено в роботі [7], є перевірка адекватності моделі, яка полягає в тому, що визначають температури в контрольних точках.

Якщо модель адекватно описує експериментальні результати, то виконуться графічна екстраполяція моделі (мал. 7а). У випадку [7] графічна екстраполяція дала можливість досить таки точно виявити хід ліній кристалізації подвійних евтектик в потрібних сплавах і координати точки потрібної евтектики (мал. 7б).

Описаний алгоритм можна використовувати досить часто, тому що при дослідженні багатокомпонентних систем завжди є деяка інформація про більш прості системи. Забігаючи вперед слід відмітити, що цей алгоритм закладено в основу роботи програми Simplex [7]. Крім того, в процесі комп'ютерного моделювання можна висувати ті чи інші гіпотези про можливу будову досліджуваних систем. При використанні планів Шеффе завжди треба намагатися апріорно розбивати поверхню на відносно гладкі участки а потім шукати незалежні моделі для кожного з цих участків. Наступна екстраполяція моделей (коректність якої необхідно перевіряти за даними дослідів в контрольних точках) допоможе встановити границі між фазовими областями. Очевидно, що реальні задачі завжди різноманітні і можливі невдачі, проте розглянутий приклад вказує на перспективність запропонованого в [7] підходу.

?? Дайте аналіз тексту наведеного в [7, с. 1224, аб. 4п.]. Які принципи фізико-хімічного аналізу порушуються при спробі використання планів Шеффе для багатофазної системи?

?? На наведеному вище прикладі оцініть роль планування експерименту на сімплексі у розв'язуванні робочих повсякденних задач фізико-хімічного аналізу. Порівняйте число дослідів виконаних в роботі [Barlow, 1911] і число дослідів, використаних в [7] для побудови поверхні ліквідуса. Дайте свою оцінку перевагам планування експерименту над безсистемними експериментальними дослідженнями.

**Тема 4.** Використання комп'ютерних програм в процесі планування експерименту. Програма „Simplex”.

4.1. Алгоритм розрахунків в програмі Simplex. Інтерфейс програми Simplex

4.2. Приклад модельних розрахунків. Границі використання моделі.

#### 4.1. Алгоритм розрахунків в програмі Simplex. Інтерфейс програми Simplex

Використовуючи алгоритм розрахунку, що розглядався в роботі [7] Серіцаном О.В. створена програма “Simplex”, яка дає можливість за заданими експериментальними параметрами одержувати рівняння та будувати поверхню “склад-властивість” [8]. Інтерфейс програми наведено на мал. 8. Ця програма зручна для роботи і на всі запитання, що виникають при використанні цієї програми, в процесі роботи самостійно знаходяться відповіді.

The screenshot shows the 'Simplex' window with a table of substances and their coefficients. Below the table is a control bar with 9 numbered buttons and several function buttons.

Substance	Cd <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> Te	A	B	C
X1	HI	98	38	92
X2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	2	8
X3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (lactic)	0	60	0

Z1	17	Z6	9,48	Z11	7,17
Z2	15,88	Z7	7,49	Z12	11,31
Z3	14,54	Z8	5,50	Z13	10,7
Z4	13,11	Z9	3,51	Z14	10,23
Z5	11,46	Z10	4,57	Z15	7,35

Control bar buttons (from left to right):

- 1: First record (left arrow)
- 2: Prior record (double left arrow)
- 3: Next record (right arrow)
- 4: Last record (double right arrow)
- 5: Insert record (+)
- 6: Delete record (-)
- 7: Edit record (triangle up)
- 8: Post edit (checkmark)
- 9: Cancel edit (X)
- Z: Coefficients of the equation
- Info: Information
- Triangle: Plot
- Close: Close window

Мал 8. Інтерфейс програми Simplex: 1-перший запис (first record); 2-попередній запис (prior record); 3-наступний запис (next record); 4-останній запис (last record); 5- вставити запис (insert record); 6- стерти запис (delete record); 7- редагувати запис (edit record); 8-зберегти результат редагування (post edit); 9-відмінити редагування (cancel edit); Z-коефіцієнти рівняння.

#### 4.2. Приклад модельних розрахунків. Границі використання моделі

Для перевірки границі використання моделі сімплексних ґраток використаємо макет гір з гострими вершинами у формі конуса (табл. 6). Числа, занесені в табл. 6, являють собою умовну висоту, одержану шляхом моделювання насипних гір (*mount*). Всього випробувано 6 різних варіантів моделей:

- 1-одна гора з вершиною в точці 3 (1\_mou\_3);
- 2- одна гора з вершиною в точці 1 (1\_mou\_1);
- 3- одна гора з вершиною в центрі трикутника (1\_mou\_16);
- 4- дві гори з вершинами в точках 1 та 5 (2\_mou\_1\_5);
- 5- дві гори з вершинами в точках 1 та 7 (2\_mou\_1\_7);
- 6- три гори з вершинами в точках 1, 5 та 9 (3\_mou).

Таблиця 6.

Перевірки границі використання моделі сімплексних ґраток на прикладі моделювання насипних гір.

	Варіант					
Точка	1_mou_3	1_mou_1	1_mou_16	2_mou_1_5	2_mou_1_7	3_mou
1.	800	1000	700	1000	1000	1000
2.	900	900	800	900	900	900
3.	1000	800	900	800	800	800
4.	900	700	800	900	750	900
5.	800	600	700	1000	800	1000
6.	750	650	800	900	900	900
7.	700	670	900	800	1000	800
8.	650	630	800	700	900	900
9.	600	600	700	600	800	1000
10.	650	700	800	700	750	900
11.	700	800	900	800	800	800
12.	750	900	800	900	900	900
13.	900	830	1000	830	830	830
14.	900	730	1000	830	830	830
15.	800	730	1000	700	830	830

Для 6 цих варіантів реальні ізолінії наведені на мал. 9, а модельний опис цих ізоліній з використанням програми „Simplex” на мал. 10.

Не витрачаючи багато часу на обговорення результатів наведених на мал. 9 та 10, відмітимо, що програма прекрасно справилася із задачею лише в тому випадку, якщо для забезпечення її роботи були використані точки, які належали до однієї поверхні (варіанти 1-3). Якщо точки належать двом поверхням, то на графіках, що будує програма „Simplex”, появляються уявні ізолінії (міражі), які нічого спільного не мають з експериментальними результатами (варіанти 4-6).

?? Дайте своє пояснення модельним експериментам, результати яких наведені на мал. 9 та мал. 10.

**Тема 5.** Використання планування експерименту в хімії твердого тіла для оптимізації складів розчинів.

5.1. Використання методу сімплексних ґраток Шеффе в хімії твердого тіла для оптимізації складів розчинів.

5.2. Алгоритм процесу планування експерименту для оптимізації складів поліруючих розчинів.

5.3. Досліди по аналізу закономірностей зміни швидкостей розчинення у взаємозв'язаних системах точок сімплексних ґраток.

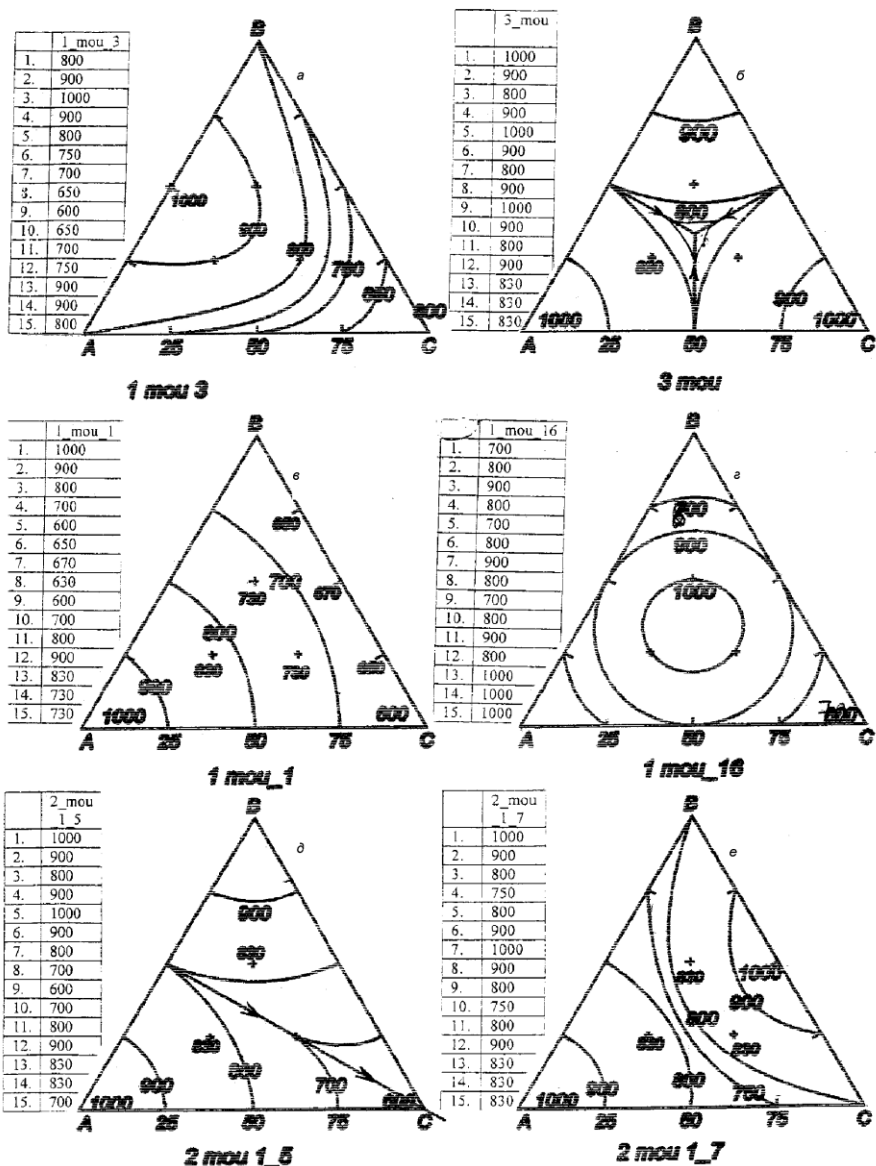
5.1. Використання методу сімплексних ґраток Шеффе в хімії твердого тіла для оптимізації складів розчинів

При дослідженні процесу розчинення (корозії) матеріалів (металів, напівпровідників, діелектриків) практичне значення має вибір компонентів розчинника (агресивне середовище) та раціональний підбір їхнього співвідношення. Для мотивованої оптимізації співвідношення компонентів в розчині зручно використовувати один із варіантів планування експерименту-метод сімплексних ґраток Шеффе, який дає змогу значно скоротити число досліджень.

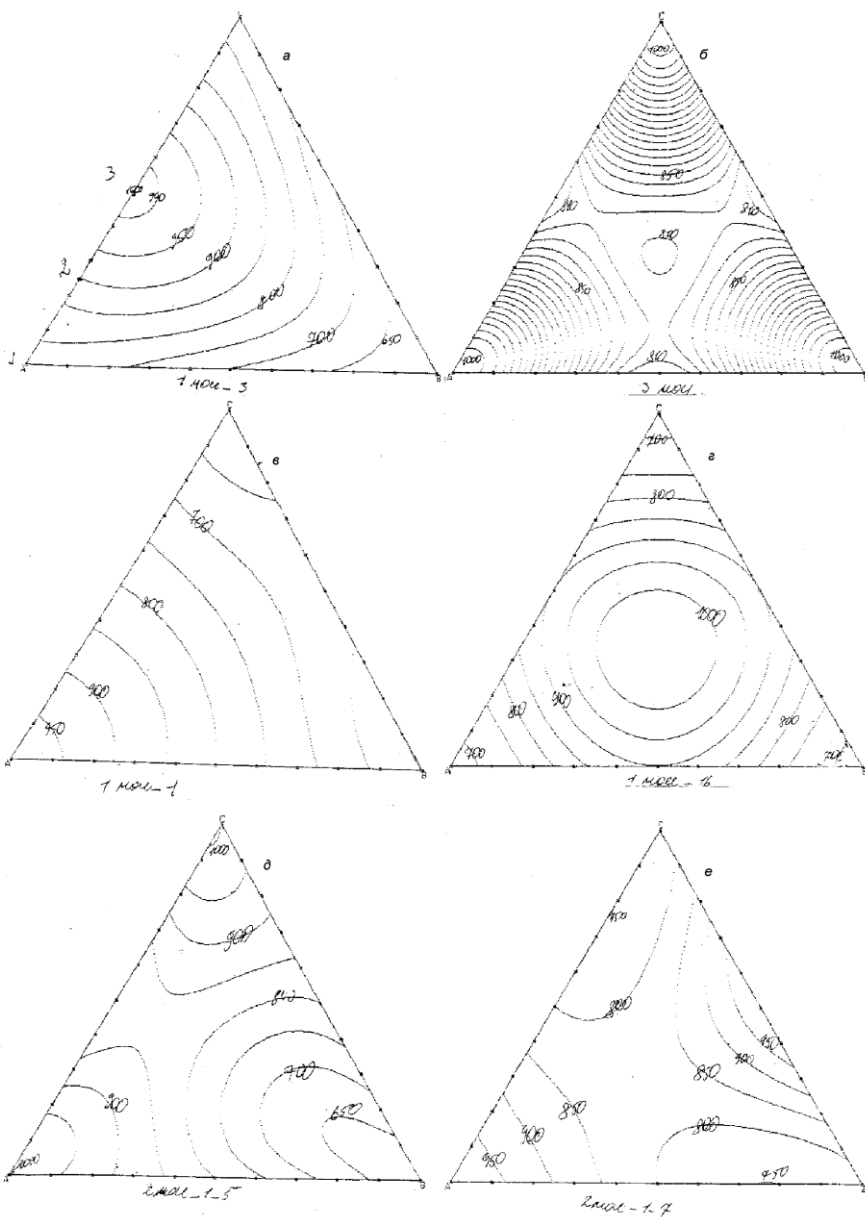
Наведемо приклад послідовного ходу математично планування експерименту з області хімії твердого тіла- науки, що останнім часом набуває все ширшого розвитку.

Метою нашого експерименту буде вибір поліруючого середовища і вивчення процесу розчинення. В ролі середовища візьмемо розчини системи  $\text{HNO}_3\text{:HI}$ -лактатна кислота [10,11], як об'єкт розчинення- зразки хімічного складу  $\text{CdTe}$  [9, 10].

Ми не мотивуємо нашого вибору. З такою ж навчальною метою можна взяти дистильовану воду і зразки  $\text{NaCl}$ ; можна взяти морську воду і той-же  $\text{NaCl}$ ; нарешті, можна взяти те, що має практичне використання ( метали чи неметали; провідники, напівпровідники або діелектрики), тобто вивчати розчинність всього, що має здатність розчинятися. Адже хімік- це людина, повністю вільна у своєму виборі, не обтяжена жодними обмеженнями. Він дає відповідь на питання: що буде, якщо... Дослідник повинен лише грамотно підійти до експерименту і дати аргументоване пояснення явищам природи.



Мал. 9. Реальні ізолнії для перевірки границі використання моделі сімплексних ґраток з використанням методу насипних гір.



Мал. 10. Модельний опис ізоліній з використанням програми „Simplex”.

## 5.2. Алгоритм процесу планування експерименту для оптимізації складів поліруючих розчинів

Алгоритм процесу планування експерименту в хімії твердого тіла для оптимізації складів поліруючих розчинів складається з наступних етапів:

1. Виконання попередніх експериментів і орієнтовне окреслення області поліруючих розчинів (мал. 11а). Аналіз результатів, представлених на мал. 11а показує, що при вибраному складі розчинів тобто при об'ємному співвідношенні компонентів  $\text{HNO}_3\text{:HI: C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  у вершинах А, В, С (відповідно: А-5:95:0, В-5:35:60, С- 25:75:0) крім широкої області поліруючих розчинів, яка має практичне використання, наявні ще й інші області (селективних і неpolіруючих розчинів), які в даному випадку нас не цікавлять, вони можуть заінтересувати тих технологів, які ставлять собі за мету відшукати області пасивації.

Склад точки А відповідає співвідношенню  $\text{HNO}_3\text{:HI} = 5:95$  і може бути розширений у сторону  $\text{HNO}_3\text{:HI} = 2:98$ , проте зараз це не принципово, тому що зрозуміло, матеріал у чистому HI не розчиняється; щоб матеріал розчинився необхідно в розчині мати в наявності елементарний йод, а він може бути тільки тоді, коли до розчину додати  $\text{HNO}_3$ . Тому точку А залишаємо такою, якою вона була вибрана в попередніх дослідженнях, а саме  $\text{HNO}_3\text{:HI} = 5:95$ .

Точка В має склад  $\text{HNO}_3\text{:HI:C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = 5:35:60$ . В попередніх дослідженнях встановлено, що швидкість розчинення в цій точці становить  $9,25 \text{ мкм/хв}$ . Судячи по розміщенню області селективних розчинників точку В ще можна розширити вправо, тобто спробувати взяти співвідношення компонентів  $\text{HNO}_3\text{:HI: C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = 2:18:80$ ; проте для нас це не актуально, тому що на даному етапі роботи нас не цікавлять області з малою швидкістю розчинення.

Точка С в попередніх дослідженнях попала в область неpolіруючих розчинів, тому склад цієї точки задамо такою як у попередніх, пристрілочних дослідженнях ( $\text{HNO}_3\text{:HI}=25:75$ ). Слід відмітити, що в даній моделі склад поліруючих, селективних і неpolіруючих розчинів відносяться до однієї поверхні.

2. Матриця планування для отримання моделі четвертої степені наближення в трикутнику ABC побудована за зразком [10, с. 53] і наведена в табл. 7. Умовні позначення точок сімплексного плану системи  $\text{HNO}_3\text{:HI: C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  залишимо такою як на мал. 5(б) за системою позначень [7].

Поверхня швидкості розчинення достатньо гладка, тому, згідно мал. 3в, для її аналітичного опису можна використати рівняння повного кубічного наближення і для цього необхідно лише 10 точок. Проте особливість роботи полягає в тому, що комп'ютерна програма [7] складена для побудови наближення четвертого степеня і вимагає для розрахунків 15 точок (мал. 3г).



Таблиця 7.

Матриця планування для отримання моделі четвертої степені наближення в трикутнику АВС системи  $\text{HNO}_3$ :HI-лактатна кислота.

Точка	В кодованому масштабі, об. частки			В натуральному масштабі, об. %			Швидкість розчинення, мкм/хв
	A	C	B	$\text{HNO}_3$	HI	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	CdTe
1	1,0	0	0	5	95	0	13,0
2	0,75	0,25	0	10	90	0	13,0
3	0,5	0,50	0	15	85	0	12,5
4	0,25	0,75	0	20	80	0	11,75
5	0	1,0	0	25	75	0	9,25
6	0	0,75	0,25	20	65	15	6,5
7	0	0,50	0,50	15	55	30	4,0
8	0	0,25	0,75	10	45	45	4,25
9	0	0	1,0	5	35	60	2,0
10	0,25	0	0,75	5	50	45	4,0
11	0,50	0	0,50	5	65	30	6,5
12	0,75	0	0,25	5	80	15	8,0
13	0,50	0,25	0,25	10	75	15	7,0
14	0,25	0,25	0,50	15	70	15	5,5
15	0,25	0,50	0,25	10	60	30	5,5

5.3. Досліди по аналізу закономірностей зміни швидкостей розчинення у взаємозв'язаних системах точок сімплесних ґраток

Експериментальні дані по дослідженню швидкості розчинення кадмій телуриду в умовах диску, що обертається, наведені в табл. 7. Результати одержані при дотриманні наступних умов експерименту:

Експеримент. Розчинення CdTe в умовах диску, що обертається (2013\_1111).

Умови експерименту:

швидкість обертання диску- 82 об/хв;

температура -20 °C .

Розчин:  $\text{HNO}_3$ -HI-лактатна кислота.

Склад розчинів: точка 1(A)-  $\text{HNO}_3$ :HI: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  =5:95:0;

точка 5 (C)-  $\text{HNO}_3$ :HI: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ =25:75:0;

точка 9 (B)-  $\text{HNO}_3$ :HI: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  =5:35:60.

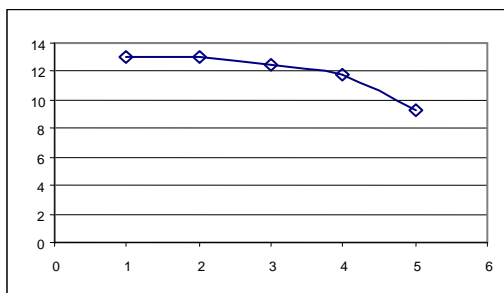
Якщо точки 1-15 розглянути у концентраційному трикутнику АВС, то на основі табл. 7 можна виділити наступні групи точок:

Групи з 5 точок	Групи з 4 точок	Групи з 3 точок
1,2,3,4,5;	2,13,15,8;	3,14,7;
5,6,7,8,9;	4,14,15,10;	3,13,11;
1,12,11,10,9.	12,13,14,6.	11,15,7.

Всі точки однієї групи в концентраційному трикутнику лежать на одній лінії, отже мають спільну функціональну залежність властивості від складу, тому можна оцінити границі допущених експериментальних похибок.

**Дослід 1.** Аналіз характеру функціональної залежності групи точок 1,2,3,4,5.

1	13
2	13
3	12,5
4	11,75
5	9,25



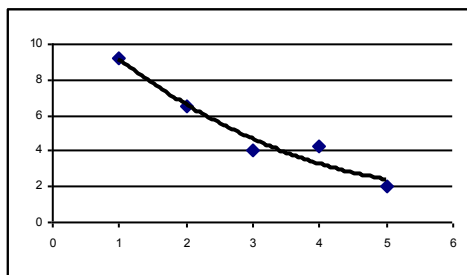
**Спостереження.** 1. Із зміною концентрації властивість закономірно зменшується.

2. Немає відповідності властивості складу розчину в точках 1 та 2.

3. На основі виявленої закономірності властивість в точці 1 можна охарактеризувати не величиною 13 а величиною 13,5. Тут немає ніякого порушення етичних вимог експерименту (зокрема не вважати цю дію за підгонку результатів вимірювання), тому що точність вимірювального приладу становить  $\pm 0,5$  одиниць, тобто цей прилад може дати результат вимірювання від 12,5 до 13,5 одиниць.

**Дослід 2.** Аналіз характеру функціональної залежності групи точок 5,6,7,8,9.

Точка		$v$ „МКМ/хв
5	1	9,25
6	2	6,5
7	3	4,0
8	4	4,25
9	5	2,0



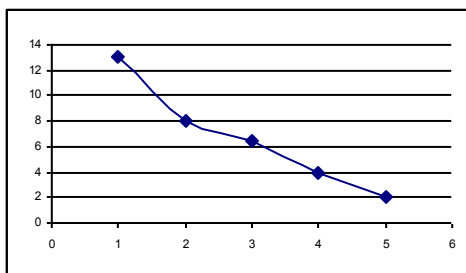
**Спостереження.** 1. Точка 8 випадає із ряду логічної послідовності, тому її значення можна змінити із 4,25 (експериментальне) на 3,25 (вибране на основі погрішності приладу). Додаткове дослідження цієї точки з використанням алгебраїчних методів показує, що концентраційний хід властивості добре згладжується, якщо значення цієї точки прийняти рівним 3,00. Проте ця зміна виходить за межі похибки експерименту.

2. Суб'єктивне рішення про числове значення величини точки 8 (3,00) може бути замінене на не менш суб'єктивне рішення про зміну вимірюваного

значення одночасно в точках 7 та 8 на величину значно меншу ніж похибка вимірювального приладу. Проте у даній роботі використано величину, одержану у попередньому спостереженні.

**Дослід 3.** Аналіз характеру функціональної залежності групи точок 5,6,7,8,9.

Точка		$v$ , $\mu\text{км/хв}$
1	1	13
12	2	8
11	3	6,5
10	4	4
9	5	2,0



**Спостереження.** 1. Точки, що відображають залежність «складовластивість» в дослідях 1-3, лежать на трьох сторонах рівностороннього трикутника. Базова сторона АС, що відображає співвідношення  $\text{HNO}_3\text{:HI}$  в розчині (точки 1-5), описується спадаючою функціональною залежністю, що має опуклий вигляд.

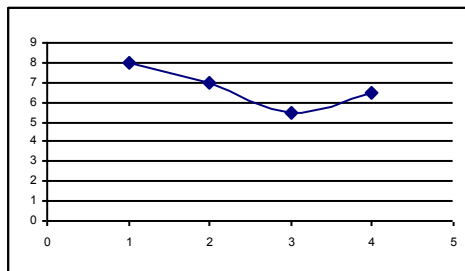
Другорядна сторона СВ що відображає співвідношення  $\text{HI}$ -лактатна кислота (точки 5-9), описується теж спадаючою функціональною залежністю, проте на відміну від попередньої сторони, вона має ввігнуту форму.

Третя сторона АВ що відображає співвідношення  $\text{HNO}_3\text{:лактатна кислота}$  (точки 9-1), описується теж спадаючою функціональною залежністю, і подібно до другорядної сторони має ввігнуту форму.

За загальною формою геометрія поверхні нагадує букет квітів: верхня сторона (АС) опукла, бокові сторони ввігнуті. В цілому поверхня має вигляд частини ввігнутого конуса.

**Дослід 4.** Аналіз характеру функціональної залежності групи точок 12,13,14,6.

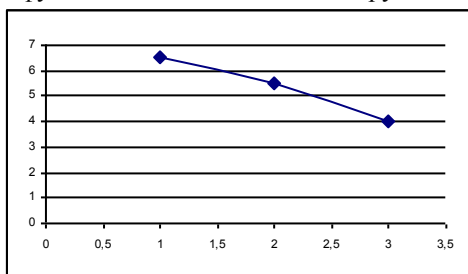
Точка		$v$ , $\mu\text{км/хв}$
12	1	8
13	2	7
14	3	5,5
6	4	6,5



**Спостереження.** Точки 12,13,14,6 у концентраційному трикутнику розміщені паралельно функціональній лінії, що проходить через точки 1,2,3,4,5. Поскільки лінія 1,2,3,4,5 опукла, то лінія 12,13,14,6 в жодному випадку не повинна бути ввігнутою. Лінія 12,13,14,6 може бути або опуклою або прямою, але ні в якому випадку не може бути ввігнутою. Ввігнута форма лінії вказує на те, що в системі є друга поверхня, чого в принципі, за умовами поставленої задачі, не повинно бути. Якщо проявляється стик двох поверхонь, то програму Simplex не можна використовувати. В даному випадку поверхню слід розбивати на участки-трикутники, кожен з яких складається з точок, що належать до однієї поверхні.

**Дослід 5.** Аналіз характеру функціональної залежності групи точок 11,15,7.

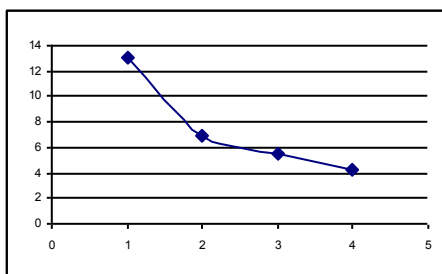
Точка		$v$ , мкм/хв
11	1	6,5
15	2	5,5
7	3	4,0



**Спостереження.** Лінія, що проходить через точки 11,15,7 розміщена паралельно функціональній лінії, що проходить через точки 1,2,3,4,5. Як і слід було чекати, лінія, що з'єднує точки 11,15,7 має опуклу форму і наближається до прямої лінії.

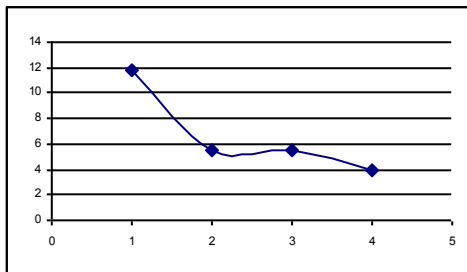
**Дослід 6.** Аналіз характеру функціональної залежності групи точок 2,13,15,8.

Точка		$v$ , мкм/хв
2	1	13
13	2	7
15	3	5,5
8	4	4,25



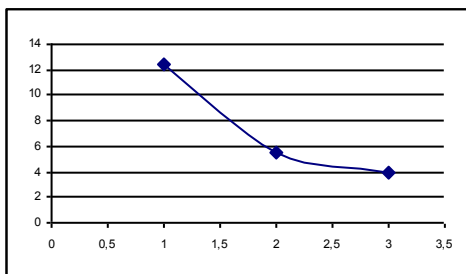
**Дослід 7.** Аналіз характеру функціональної залежності групи точок 4,14,15,10.

Точка		$v$ , мкм/хв
4	1	11,75
14	2	5,5
15	3	5,5
10	4	4



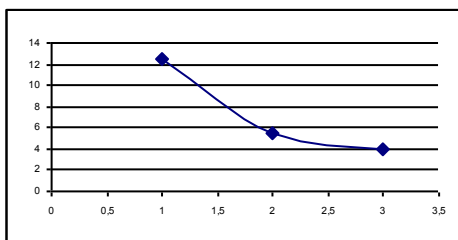
**Дослід 8.** Аналіз характеру функціональної залежності групи точок 3\_14\_7.

Точка		$v$ , мкм/хв
3	1	12,5
14	2	5,5
7	3	4,0



**Дослід 9.** Аналіз характеру функціональної залежності групи точок 3\_13\_11.

Точка		$v$ , мкм/хв
3	1	12,5
13	2	7
11	3	6,5



**Спостереження,** зроблені на основі до дослідів 6-9. Групи точок, що використовувалися в дослідях 6-9 розміщені паралельно до бокових сторін трикутника. Оскільки бокові сторони є ввігнутими, то і паралельні їм сторони теж будуть ввігнутими спадаючими.

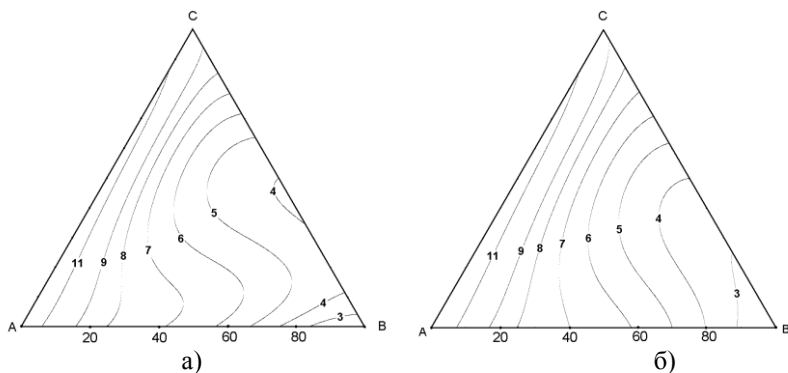
Таким чином, на основі геометричного аналізу форми поверхні «склад-властивість» проведено оптимізацію експериментальних точок (табл. 8). В основу оптимізації лягли закономірності зміни функціональних залежностей від концентрації розчину із врахуванням погрішностей експерименту а також погрішності вимірювальної апаратури.

Таблиця 8.

Експериментальні та оптимізовані результати по дослідженню швидкості розчинення CdTe в розчинах  $\text{HNO}_3$ -HI-лактатна кислота при швидкості обертання диску 82 об/хв та температурі 20 °C .

Точка	Швидкість розчинення, $\nu$ , мкм/хв	
	Виміряні значення	Оптимізовані значення
1	13,0	<b>13,5</b>
2	13,0	13
3	12,5	12,5
4	11,75	11,75
5	9,25	9,25
6	6,5	6,5
7	4,0	4,0
8	4,25	<b>3,0</b>
9	2,0	2,0
10	4,0	<b>4,5</b>
11	6,5	6,5
12	8,0	8
13	7,0	7
14	5,5	<b>6,0</b>
15	5,5	<b>4,5</b>

Результати оптимізації занесені в табл. 8 і за даними цієї таблиці побудована концентраційна залежність швидкості розчинення (мкм/хв) зразка матеріалу складу CdTe ( $T=293\text{ K}$ ,  $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$ ) в агресивному середовищі  $\text{HNO}_3$ :HI-лактатна кислота (мал. 11б).



Мал. 11. Концентраційна залежностей швидкості розчинення (мм/хв) зразка матеріалу складу CdTe ( $T=293\text{ K}$ ,  $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$ ) в агресивному середовищі  $\text{HNO}_3$ :HI-лактатна кислота при об'ємному співвідношенні компонентів  $\text{HNO}_3$ :HI: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  у вершинах А, В, С відповідно: А-5:95:0, В-5:35:60, 25:75:0; а)-експериментальні результати; б) оптимізовані результати (області з різним характером взаємодії: поліруючі-І, селективні ІІ і неполіруючі розчини- ІІІ).

На перший погляд, розходження між наведеними на двох малюнках (мал. 11 а,б) ізолініями не таке вже й істотне. Проте, без сумніву, всі теоретичні розрахунки вважаються правильними тоді, коли вони приводять до однозначного результату, незважаючи на те, який метод розрахунку чи програмний продукт був для цього використаний. Всі комп'ютерні програми повинні ретельно перевірятися з використанням тестових завдань, бо, як показує даний приклад, дуже легко помилитися і піти неправильним шляхом.

## ВИСНОВКИ

1. При плануванні експерименту на сімплексі немає потреби гладкі поверхні описувати математичними моделями високих степенів. Для простих поверхонь можна використати аналітичне рівняння повного куба і зменшити число експериментів з 15 до 10. Але це не так важливо в даному випадку, до того ж програма Simplex у варіанті виконання [8] цього робити не може.

2. Для правильної роботи програми Simplex необхідно, щоб всі 15 точок належали до однієї поверхні. Якщо точки не належать до однієї поверхні, то програма виписує „міражі”. Появі таких геометричних фігур не запобіг навіть Ф.С. Новик, який виступав активним ініціатором використання планування експерименту на сімплексі [4, 7]. Програма Simplex у варіанті [8] не вміє „згладжувати” вихідні експериментальні результати. Тому перед тим, як значення точок вводити у програму, необхідно виявити закономірність зміни властивості із складом і виключити експериментальні неточності. Всякі відхилення (промахи) від гладкої лінії програма сприймає як вершини гір, що належать різним поверхням, не справляється із задачею і малює міражі. Згладжування повинно виконуватися на основі певних критеріїв, що використовуються при оптимізації експериментальних результатів.

3. Якщо на лінії є згин, перегин або злом, то це означає, що в даному явищі проходить зміна одного механізму процесу на інший механізм цього ж процесу. Точка переходу від одного процесу до іншого одночасно належить двом поверхням. Якщо властивість плавно змінюється (зростає або зменшується), то явище протікає за одним механізмом.

4. Якщо на лінії є максимум або мінімум, то це означає, що одне явище змінюється іншим (кожне з яких може мати свої механізми), і в такому випадку поверхню необхідно розбивати на два чи декілька сімплекси. Нехтування цими принципами спричиняє на діаграмах склад-властивість появи „міражів”, що спостерігається в деяких роботах.



## Література для самостійної роботи

1. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. 4-е изд. -М.-Л.: Изд. АН СССР, 1940. -561 с.
2. Матвеев С.В. Лекции по топологии. Электронный ресурс. 2000. -22 с.
3. Новик Ф.С., Минц Р.С., Малков Ю.С. Применение метода симплексных решеток для построения диаграмм состав-свойство// Заводская лаборатория. 1967. Т. 33. № 7. С. 840-847.
4. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлургических систем. -М.: Металлургия, 1985. -256 с.
5. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента. -М.: Наука, 1976. -390 с.
6. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. -М.-Л.: Из-во. АН СССР, 1947. -876 с.
7. Новик Ф.С. К вопросу о возможностях использования симплексных решеток для изучения диаграмм состояния// Заводская лаборатория. 1968. Т. 34. № 10. С. 1223-1227.
8. Серіцан О.В. Програма "Simplex". -Київ: Інститут фізики напівпровідників, 1999, Електронний ресурс. Simplex.zip, 828 Кб.
9. Denysyuk R.O., Tomashik V.M., Tomashik Z.F., Chernyuk O.S., Grytsiv V.I. Chemical treatment of monocrystalline cadmium telluride and  $Cd_{1-x}MnxTe$  solid solutions by  $H_2O_2$  –  $HI$  – citric acid etchant compositions//Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2009. V. 12. N.2. P. 125-128.
10. Денисюк Р.О. Взаємодія твердих розчинів  $Cd_{(1-x)}MnxTe$  з іодвмісними ( $I_2$ -метанол,  $I_2$ -диметилформамід) та іодвиділяючими ( $H_2O_2$ - $HI$ -розчинник) травильними композиціями//Дис.... канд. хім. наук. 02.00.21-хімія твердого тіла. -Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2010. -161 с.
11. Яковчук О.В. Комплексоутворення солей Купрум(II), Нікола (II) з лактатною кислотою у водно-гліцеринових сумішах. Магістерська робота. Науковий керівник Кашпор В.М. -Житомир: Житомирськ. держ. ун-т, 2006. -43 с.

## ЗМІСТ

### ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ НА СІМПЛЕКСІ

Тема 1. Використання сімплексних ґраток для вивчення хімічних процесів в фізико-хімічному аналізі, хімії твердого тіла, матеріалознавстві та електрохімії.

1.1. Діаграми „склад-властивість” як геометричні фігури.....	3
1.2. Топологія як наука про геометричні об’єкти.....	4
1.3. Сімплекси.....	4
1.4. Фізико-хімічний зміст поняття „сімплекс”.....	6
1.5. Будова та властивості сімплексів.....	8

Тема 2: Перші спроби використання методу сімплексних ґраток для побудови діаграм „склад-властивість”.

2.1. Роль геометричного методу дослідження в фізико-хімічному аналізі, хімії твердого тіла та у матеріалознавстві.....	13
2.2. Особливості методу сімплексних ґраток.....	14
2.3. Рівняння квадратного, неповного кубічного та повного кубічного наближень в потрібній системі.....	15
2.4. Можливість використання методу сімплексних ґраток для вивчення діаграм стану.....	16
2.5. Перші спроби використання сімплекс-симетричних планів. Матриця планування в потрібній системі Ni-Ni <sub>3</sub> Nb-Ni <sub>3</sub> Al. ....	17

Тема 3: Використання методу сімплексних ґраток для побудови поверхні ліквідуса.

3.1. Використання методу сімплексних ґраток для побудови поверхні ліквідуса в системі Cd-Pb-Bi.....	21
3.2. Матриця планування для одержання моделей неповного куба в трикутниках I, II та III системи Cd-Pb-Bi. Алгоритм використання планів Шеффе для багатокомпонентних систем.....	24

Тема 4. Використання комп’ютерних програм в процесі планування експерименту. Програма „Simplex”.

4.1. Алгоритм розрахунків в програмі Simplex. Інтерфейс програми Simplex..	27
4.2. Приклад модельних розрахунків. Границі використання моделі.....	298

Тема 5. Використання планування експерименту в хімії твердого тіла для оптимізації складів розчинів.

5.1. Використання методу сімплексних ґраток Шеффе в хімії твердого тіла для оптимізації складів розчинів.....	31
5.2. Алгоритм процесу планування експерименту для оптимізації складів поліруючих розчинів.....	32
5.3. Досліди по аналізу закономірностей зміни швидкостей розчинення у взаємозв’язаних системах точок сімплексних ґраток.....	33

Література для самостійної роботи.....	41
--	----

Формат 60x86/14. Гарнітура Таймс.  
Папір офсетний. Друк ізографічний.  
Умовн. друк. арк.  
Тираж 100 прим. Зам. .

Віддруковано видавництвом  
Житомирського державного університету імені Івана Франка  
м. Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40

*Свідоцтво про державну реєстрацію: серія ЖТ № 10 від 07.12.2004 р.*